

DIALOG(R)File 352:DERWENT WPI  
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

000718444

WPI Acc No: 70-55700R/197031

Prep of polytetramethylene glycol

Patent Assignee: SANYO CHEM IND LTD (SANN )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 70022341	B						197031 B

Priority Applications (No Type Date): JP 6722523 A 19670408

Abstract (Basic): JP 70022341 B

Tetrahydrofuran is polymerised in the presence of boron trifluoride, acetic anhydride and diketene as a catalyst system. The product is then hydrolyzed.

Derwent Class: A25

1

## ③ポリテトラメチレングリコールの製造法

⑪特 願 昭42-22523

⑫出 願 昭42(1967)4月8日

⑬発明者 貞名省吾

高槻市日吉台二番町48

同 山元二郎

滋賀県栗太郡瀬田町平野

⑭出願人 三洋化成工業株式会社

京都市東山区一橋野本町11の1

代表者 塩沢定雄

## 発明の詳細な説明

本発明は三フッ化ホウ素、無水酢酸およびジケテンの存在下にテトラヒドロフランを重合せしめ、生成重合物を加水分解して、ポリテトラメチレングリコールを得る方法に関するものである。

ポリウレタン原料などに用いられるテトラヒドロフランの重合物はその分子の両末端が水酸基であることが必要である。従来テトラヒドロフランの重合開始剤としては、過塩素酸等のプロトン酸を中心とするもの、三フッ化ホウ素等のルイス酸、トリエチルアルミニウム等の有機金属化合物を中心とするもの、その他数多くのものが知られているが、両末端に水酸基を持つ重合物を容易に与えるものは比較的少数である。例えば三フッ化ホウ素[R.C.Burrows and B.F.Crowe, J.Appl.Poly.Sci.6, 465(1962)]、三フッ化ホウ素・三または四員環状エーテル(Good-year, 特公昭38-22491、特公昭39-27882)、過塩素酸・無水酢酸(八浜義和・特公昭35-13940)等が知られている。

三フッ化ホウ素単独触媒によるテトラヒドロフランの重合の場合は、重合速度が小さく、従つて大量の触媒、長時間の重合反応を必要としさらく生成重合物の分子量調節が困難であり、工業生産には適当でない。三フッ化ホウ素に三または四員環状エーテルを添加すればテトラヒドロフランの

重合速度は増加するが、これら添加物はテトラヒドロフランとの共重合物を与えるので、生成物はポリテトラメチレングリコールではなく、大量に添加した場合には生成重合物の物性はポリテトラメチレングリコールの物性と著しく異なり、小量添加の場合は、重合促進効果は極めて微弱で実用的ではない。過塩素酸・無水酢酸触媒の場合は、大量の無水酢酸を必要とし、加水分解、精製が非常に困難となる。また重合速度、重合率ともにさして好ましいものではない。

フリーデルクラフツ触媒に無水酢酸またはジケテンを共存させると、テトラヒドロフランの重合が促進されることは公知の事実であるが、三フッ化ホウ素・無水酢酸の触媒系では触媒活性が不充てんで、大量の触媒を必要とし、また重合物収率も低い。三フッ化ホウ素・ジケテン触媒系では、分子量の調整であり、重合中の着色が著しく、良好な色相の製品を得ることができず、また重合時の発熱が大で温度の調節が困難になり、生成重合物の水洗の際に安定な乳化物を与える等の製造工程上の難点がある。ポリウレタン製造用などに使われるポリテトラメチレングリコールは比較的低分子量の特定の分子量のものが要求される場合が多いので、その製造法としては生成重合物の分子量の調整の容易なことが必要である。三フッ化ホウ素・ジケテン触媒によるテトラヒドロフランの重合は分子量の調整が容易でなく、触媒の增量による分子量の低下を試みる場合には触媒原価の増大による経済的不利ばかりでなく、着色、製造上の困難性もますます著しくなり、実用的価値は全然認められない。

本発明による方法は、テトラヒドロフランの重合触媒として、三フッ化ホウ素、無水酢酸にジケテンを併用するものであり、ジケテンの併用により三フッ化ホウ素、無水酢酸の触媒活性は飛躍的に増大し、表1に示すように触媒量、重合時間、重合率のいずれにおいても従来の触媒系より非常に優れている。

表 1 テトラヒドロフランの重合(温度10℃)

触媒 (添加量 テトラヒドロフランに対する重量%)	重合時間 (hrs)	重合率 (%)	分子量
BF <sub>3</sub> (15.0)	216	44	40,000
HClO <sub>4</sub> (1.0), (CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O (33.0)	64	66	2,200
BF <sub>3</sub> (3.5), (CH <sub>3</sub> OO) <sub>2</sub> O (4.1)	17	34	2,400
BF <sub>3</sub> (3.5), (CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> (4.1)	22	68	2,600
BF <sub>3</sub> (1.7), (CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O (8.0), (CH <sub>2</sub> CO) <sub>2</sub> (2.0)	17	80	2,000

即ち、三フッ化ホウ素、無水酢酸の触媒系に少量のジケテンを添加することにより、三フッ化ホウ素、無水酢酸量をそれぞれ半減しても、はるかに高収率で重合物を与えるようになる。また過塩素酸・無水酢酸触媒に比して、無水酢酸使用量は約1/4で重合物の後処理工程が非常に改善され、また重合時間、重合率においても有利である。生成重合物の分子量は通常重合温度、触媒量等によつて調整可能であるが、一般に重合温度を上昇させると重合率の低下が見られ、また三フッ化ホウ素等の高価な触媒の量を増加させることは経済的に非常に不利である。本発明における方法では無水酢酸の量を変化させることにより、分子量の調整を容易に行うことができる。その一例を表2に示す。

表 2 無水酢酸量と分子量との関係

(テトラヒドロフラン 20.0 g, ジケテン 0.5 g, 三フッ化ホウ素 0.5 g, 25℃, 17 hrs)

無水酢酸(g)	重合物分子量
0.7	1500
1.5	1120
2.2	1050
2.9	880

三フッ化ホウ素・無水酢酸、または過塩素酸・無水酢酸の系においても無水酢酸の量の変化により分子量調節が可能であるが、触媒活性が小さいため、重合率、重合時間等に対する影響が大きくその実用化に対する制約は大きい。

本発明の方法におけるジケテンの添加量は通常のポリウレタン用などのポリテトラメチレングリコールの製造の際には、その添加量が少量であるので、着色、製造上の難点などのジケテンによる悪影響はさして問題とならない。これは無水酢酸の存在がジケテンの悪影響を減殺するためである。

上記のように本発明は小量の触媒で短時間に高45%の収率で分子量1080のポリテトラメチレングリコールを得る。

收率で、テトラヒドロフランの重合物を得、通常のアルカリ加水分解によつて容易に両末端水酸基を有するポリテトラメチレングリコールを得る方法を与えるものである。一般に重合はテトラヒドロフランに対し0.5~5重量%の三フッ化ホウ素、0.5~5重量%のジケテンおよび2~20重量%の無水酢酸の存在下、0ないし30℃で行われる。重合は通常数ないし十数時間で平衡に達し、重合の停止は重合液にアルカリ水溶液を加えることによつて行われる。生成重合物の加水分解はアルカリ性触媒存在下、アルコール等を溶媒として常法により行われる。次に実施例を示す。

## 実施例 1

テトラヒドロフラン 9.83 g にジケテン 2.0 g、無水酢酸 5.0 g を加え、ついで三フッ化ホウ素ガス 1.7 g をこの混合物中に吹き込む。17時間10℃に保つた後苛性ソーダ水溶液で中和し、水層を分離した後、未反応テトラヒドロフランを蒸留により除く。残渣をアルコール性苛性ソーダ液30と還流下に3時間加熱してケン化する。蒸留によりアルコールを除いた後ベンゼンに溶解し、水洗の後、ベンゼンを蒸留により除いてポリテトラメチレングリコール(水酸価よりの分子量 2150)を7.25%の收率で得る。

## 実施例 2

テトラヒドロフラン 19.3 g にジケテン 0.4 g、無水酢酸 4.1 g と三フッ化ホウ素・テトラヒドロフラン配位化合物 0.7 g を加えて 25℃ に 17 時間保つ。実施例 1 に述べたように処理し、6.0%の收率で分子量 1080 のポリテトラメチレングリコールを得る。

## 実施例 3

テトラヒドロフラン 19.3 g、三フッ化ホウ素・テトラヒドロフラン配位化合物 0.7 g、無水酢酸 2.2 g を混合し、さらにジケテン 0.4 g を加え

5

10℃に16時間保つ。前述のように処理して  
73%の収率で、分子量1510のポリテトラメ  
チレングリコールを得る。

## 特許請求の範囲

1 テトラヒドロフランを三フッ化ホウ素、無水

酢酸の存在下に重合せしめるに際し、ジケテンを  
共存させることを特徴とし、生成重合物を加水分  
解してポリテトラメチレングリコールを製造する  
方法。

6